

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶
C14C 11/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97100555.9

[43]公开日 1997 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 1161377A

[22]申请日 97.1.31

[71]申请人 张淑文

地址 300190天津市南开区天拖南昌宁北里
7-3-35

[72]发明人 张淑文

[74]专利代理机构 天津市卫生局专利事务所

代理人 董光仁

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚丙烯酸酯类皮革修补剂的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于皮革加工过程中作修补剂的丙烯酸共聚物水分散物质的制备方法, 本方法依次包括如下步骤: 将含有丙烯酸树脂、亲水剂、交联剂、引发剂的油相混合物以 1:3.7—4.2 的比例与含有水性扩链交联剂、乳化剂的水溶液混合搅拌, 采用悬浮聚合工艺, 使油相混合物成为油珠, 在氮气保护下二次升温各 1 小时, 之后减压蒸馏除去水分, 使聚合物浓缩, 本方法流程短, 操作简单, 其产品固含量高达 60—63%, 常见皮革残损一次涂抹即可, 平结后充满微孔富有弹性, 粘结牢固手感柔软不塌陷, 遮盖力极强, 真皮感好。

权 利 要 求 书

1. 聚丙烯酸脂类皮革修补剂的制备方法，其特征是依次包括如下步骤：

将90-98% (重量) 的丙烯酸树脂、0.1-1% (重量) 的亲水剂、0.5-5% (重量) 的交联剂、0.5-5% (重量) 的引发剂匀混，得到油相混合物。

将97-98% (重量) 的水，1-2% (重量) 的水性扩链交联剂、0.6-1.2% (重量) 的乳化剂匀混，得到含水性扩链交联剂和乳化剂的水溶液。

采用悬浮聚合工艺，将上述油相混合物在1:3.7-4.2的上述水溶液中搅拌；使油相混合物成为1-5 μm 的油珠，在氮气的保护下升温至60-65℃持续反应1小时，继续升温至85-90℃恒温反应1小时之后，在70℃的沸腾温度下减压蒸馏除去水分，使聚合物浓缩得到产品。

2. 如权利要求1所述的制备方法，其特征是：所说的丙烯酸树脂，可以是丙烯酸丁脂、丙烯酸甲脂，最佳用量为92-95% (重量)。

3. 如权利要求1所述的制备方法，其特征是：所说的亲水剂为带有亲水基团和强极性基团的单体，如羟甲基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酸脂、羟乙基甲基丙烯酸脂、羟丙基(甲基)丙烯酸脂及甲基丙烯酸等。

4. 如权利要求1所述的制备方法，其特征是：所说的引发剂采用偶氮类引发剂，如偶氮二异丁腈，最佳用量为1-2% (重量)。

6. 如权利要求1所述的制备方法，其特征是：所说的水性扩链交联剂为聚乙烯醇。

7. 如权利要求1所述的制备方法，其特征是：所说的乳化剂为十二烷基硫酸钠。

聚丙烯酸脂类皮革修补剂的制备方法

本发明涉及一种皮革加工过程中作修补剂的丙烯酸类共聚物水分散物质的制备方法。

作为皮革修补剂所使用的物质，要求其具有一定的触变应力外，还应具有优良的物理性能，如与着色剂、染料膏、助剂蜡乳液以及皮革材料的相溶性，这样既粘着牢固又易染色。同时还要要求其具有良好的柔韧性、弹性、机械强度和耐热耐寒性以及耐水性，这样才能保证在不同温度下的真皮感和良好的抗外力和水的能力。

现有的丙烯酸树脂类皮革涂饰剂尽管具有机械强度高、耐老化、耐光、耐水性及稳定性均较好的优点，但用来修补皮革残损效果较差，通常皮革表面残损深度在0.5-2mm之间，有的甚至更深，而丙烯酸树脂乳液的固含量仅为30%，需要反复涂抹该乳液才能将残损补平，干结后橡塑感严重，影响皮革外观质量，实际操作费工费时。

本发明的目的是公开一种能克服上述乳液缺陷的专门用于修补皮革表面残损的聚丙烯酸脂类皮革修补剂的制备方法。

本发明的方法依次包括如下步骤：

将90-98%(重量)的丙烯酸树脂，0.1-1%(重量)的亲水剂，0.5-5%(重量)的交联剂，0.5-5%(重量)的引发剂匀混，得到油相混合物。

将97-98%(重量)的水，1-2%(重量)的水性扩链交联剂，0.6-1.2%(重量)的乳化剂匀混，得到含水性扩链交联剂和乳化剂的水溶液。

采用悬浮聚合工艺，将上述油相混合物在1:3.7-4.2的上述水溶液中搅拌，使油相混合物成为1-5mm的油珠，在氮气的保护下升温至60-65℃持续反应1小时，继续升温至85-90℃恒温反应1小时，之后，在70℃的沸腾温度下减压蒸馏除去水分，使聚合物浓缩得到产品。

其中所用的丙烯酸树脂，可以是丙烯酸丁脂，丙烯酸乙脂，丙烯酸甲脂等，其最佳用量为92-95%(重量)；

所用的亲水剂为带有亲水基团和强极性基团的单体，如羟甲基丙烯酸铵、羟乙基丙烯酸脂，羟乙基甲基丙烯酸脂，羟丙基甲基丙烯酸脂、(甲基)丙烯酸等；

所用的交联剂可以是二乙烯苯，(甲基)丙烯酸乙二醇脂，(甲基)丙烯酸多聚二元醇脂、三聚氰酸三烯丙脂等，最佳用量为1-2%(重量)；

所用的引发剂采用偶氮类引发剂，如偶氮二异丁腈，最佳用量为1-2%(重量)；

所用的水性扩链交联剂为聚乙烯醇；

所用的乳化剂为十二烷基硫酸钠。

由于本发明采用悬浮聚合工艺，因此反应较完全，且固含量高。本发明的二次升温工艺，即温度升至60-65℃时，聚合反应进行并持续1小时，控制树脂交联的转化率，当温度升至85-90℃时，剩余的引发剂分解，聚合反应停止，释放出大量的氮气，产生气泡。使聚合物白化降低透明度，因此本方法获得的产品弹性好遮盖力强，且保留了丙烯酸树脂耐高温的特性。

本方法制得的皮革修补剂，羧基含量一般可以占固体总量的0.1-1%，最佳范围应控制在0.5-0.8%之间，这样既可以保证颗粒的亲水性，便于靠表面张力挤压形成较强的粘结力，同时又有足够的耐水性。羟基含量可在0.05-0.5%之间，羟基除了有一定的亲水性，提高水分散体系的稳定外，还可增加颗粒间的作用力，提高强度应力和干结后的强度。

实施例：取丙烯酸丁脂100g

交联剂二乙烯苯4g

引发剂偶氮二异丁腈4g

亲水剂甲基丙烯酸0.3g

亲水剂羟乙脂甲基丙烯酸0.7g

均匀混合后得到油相混合物109g

取水 400g

水性扩链交联剂聚乙烯醇 8g

乳化剂十二烷基硫酸钠 2.4g

溶解后得到水相溶液 410.4g

在氮气保护下将上述油相混合物加入到上述水相溶液中，搅拌至油相的油珠直径为1-5mm范围内，升温至65℃持续1小时，在显微镜下观察油珠不因粘结而变形，然后升温至85℃保持1小时，使偶氮二异丁腈分解，残余的单体完全反应，在油珠内形成微小气泡，在70℃的沸腾温度下蒸馏并加入三乙醇胺调整PH值至7-8即得到产品——皮革修补剂。

本发明的方法流程短、操作简单，所得产品固含量高达60-63%，常见皮革残损一次涂抹即可，干结后除具有丙烯酸脂乳液的各种优良指标、性能以外，尤其具有充满微孔富有弹性，粘结牢固，手感柔软不塌陷，遮盖力极强，真皮感好的显著优点。



CHINA PATENT INFORMATION CENTER

CHINA PATENT DATABASE

[Figure] [Publication Desc] Publication Text

Application Number:	97100555	Application Date:	1997/01/31
Announcement Date:	1997/10/08	Pub. Date:	
Publication Number:	1161377	Announcement Number:	
Grant Date:		Granted Pub. Date:	
Application Type:	Invention	State/Country:	12[China tianjin]
Agency Code:	12103	Agent(s):	DONG GUANG
Applicant Address:			
Postcode:	300190	Field Classification:	
Title:	Method for preparing leather repairing agent made of polyacrylates		
IPC:	C14C 11/00		
Applicant(s):	Zhang Shuwen		
Inventor(s):	Zhang Shuwen		

Abstract:

A leather repairing agent acrylic acid copolymer water dispersed substance is prepared by following steps: mixture of acrylic resin, hydrophilic agent, crosslinking agent, initiator is mixed with an aqueous solution of crosslinking agent and emulsifier with the proportion of 1:(3.7-4.2). Then suspension polymerization technique make the oil phase mixture form oil beads. Warm up temp. twice of 1 h. each under the protection of nitrogen the moisture under reduced pressure to concentrate the polymer. This method is short in process and simple. The solid content of this product can be as high as 60-63% and the damaged leather after repairing with this quality.

Claim(s):

Priority:

PCT

Legal Status:[Declaration]